

УДК 543.272.2

ПРОГРЕСС В ЭЛЕМЕНТНОМ АНАЛИЗЕ УГЛЕРОДА, СЕРЫ, КИСЛОРОДА, АЗОТА И ВОДОРОДА

Ален Салавилль
Фирма HORIBA Jobin Yvon S.A.S.
16-18 rue du Canal, 91165 Longjumeau, France
alain.salaville@jobinyvon.fr

Поступила в редакцию 25 апреля 2007 г.

Определение содержания углерода, серы, кислорода, азота и водорода имеет критически важное значение при анализе многих материалов. Так, например, содержание серы в цементе влияет на его затвердевание. В меди, предназначенной для электроники и электротехники, углерод, сера и кислород являются нежелательными примесями, ограничивающими проводимость. Количество объектов анализа практически бесконечно и также велико количество разработанных методик анализа. Группа компаний HORIBA выпускает различные лабораторные приборы: рН-метры, спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, Рамановские спектрофотометры, эллипсометры – и в том числе более 40 лет производит элементные анализаторы CS/ONH. HORIBA является мировым лидером производства приборов для анализа выхлопных газов автомобилей и для исследований в экологии. В данной статье представлены последние разработки в области анализа CS/ONH с помощью анализаторов серии EMIA/EMGA.

Ключевые слова: элемент, анализ, углерод, сера, кислород, азот, водород.

Ален Салавилль - менеджер по элементным анализаторам HORIBA.
Область научных интересов: элементный анализ, автоматизация измерений.
Автор более 20 публикаций.

Принцип и особенности определения углерода и серы с помощью приборов серии EMIA

Проба массой около 1 г дозируется в керамический тигель. Тигель помещают в высокочастотную печь и продувают потоком предварительно очищенного кислорода. Проба при этом нагревается до соответствующей температуры. Газы, выделяющиеся в процессе сжигания, после удаления пыли и паров воды, анализируют с помощью четырех инфракрасных (ИК) детекторов (рис. 1, 2).

Анализаторы оборудованы высокочастотной индукционной печью. Программируемый нагрев обеспечивает оптимальную экстракцию газообразующих элементов в зависимости от их состояния в образце (углерод с поверхности и углерод в толще пробы на рис. 3).

Прибор оборудован четырьмя ИК-детекторами, определяющими содержание газов в виде SO_2 , CO , высокого и низкого CO_2 . Таким образом, в отличие от приборов других изготовителей, отсутствует необходимость в конверсии CO/CO_2 , а также в целлюлозном фильтре для улавливания SO_3 .

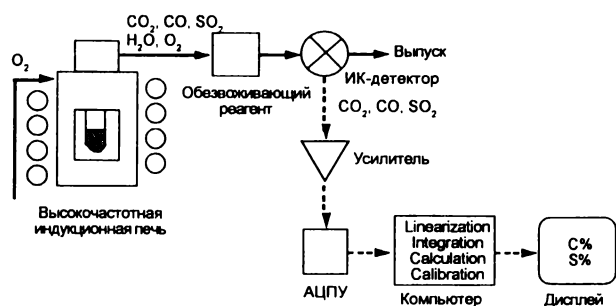


Рис.1. Схема анализатора углерода и серы

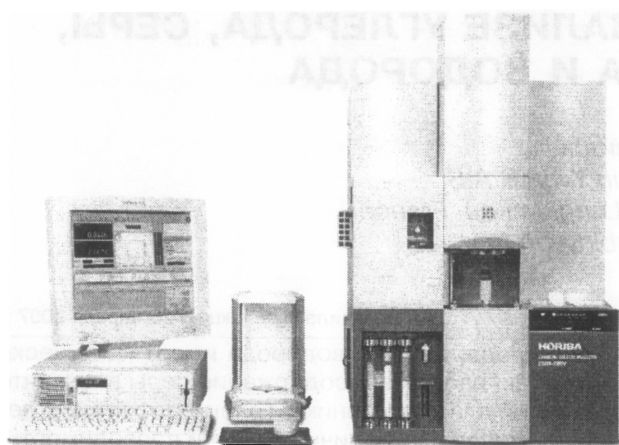


Рис.2. Внешний вид анализатора EMIA 820V

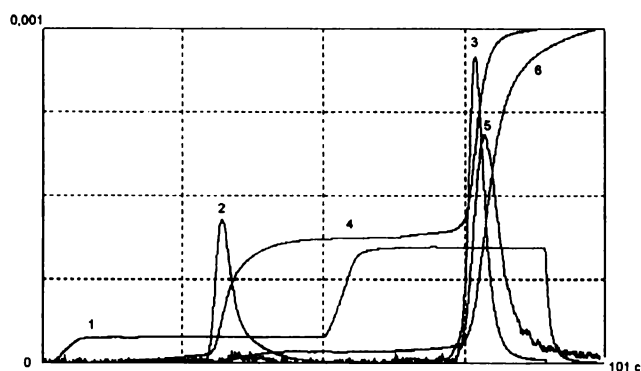


Рис.3. Измерение углерода на поверхности и в толще пробы (1 — мощность нагрева, Вт; 2 — углерод на поверхности; 3 — углерод в толще пробы; 4 — интегральная кривая выхода углерода; 5 — сера; 6 — интегральная кривая выхода серы)

Принцип и особенности определения кислорода, азота и водорода с помощью приборов серии EMGA

Пробу массой приблизительно 1 г помещают в графитовый тигель, находящийся между верхним и нижним электродами импульсной печи. Когда через электроды пропускают сильный ток, тигель разогревается до высокой температуры за счет эффекта Джоуля. Выделяющиеся при этом газы, после удаления пыли и влаги, детектируют в потоке гелия. Кислород определяют в виде

СО с помощью инфракрасного детектора, а азот с помощью катарометра в виде N_2 . Водород также определяют с помощью катарометра, но в потоке аргона.

В приборах производства HORIBA применяют: импульсная печь на эффекте Джоуля, программируемый нагрев, инфракрасный детектор для кислорода и детекторы теплопроводности (катарометры) для азота и водорода, а также система раздельного ввода плавня и пробы (рис. 4 и 5).

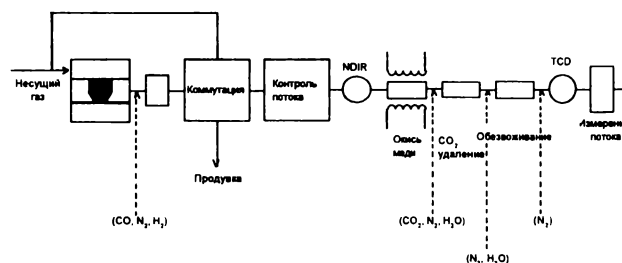


Рис.4. Схема анализатора кислорода и азота

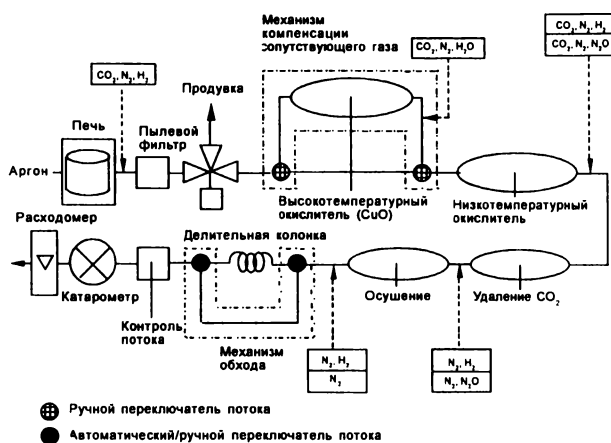


Рис.5. Схема анализатора водорода

Анализаторы кислорода/азота и водорода могут быть объединены с одной печью. Во время определения водорода несущий газ гелий пропускают через детектор O/N. Это позволяет быстро переходить от определения водорода к определению кислорода и азота (рис. 6).

Автоматизация измерений

Промышленные предприятия, испытывая острую конкуренцию на рынке, постоянно стремятся снизить время, затрачиваемое на анализ продукции, равно как и стоимость этих анализов. HORIBA Jobin Yvon представляет возможность частичной или полной автоматизации своих приборов за счет добавления, по необходимости, стандартных модулей (рис. 7), которые обеспечивают круглосуточную автономную работу без вмешательства человека.

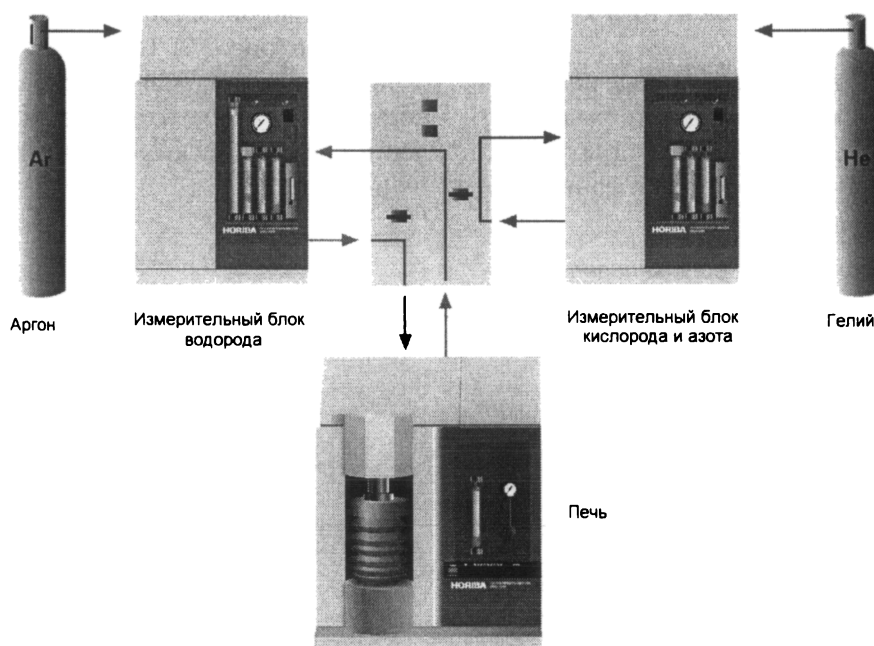


Рис.6. Объединенный анализатор кислорода/азота/водорода

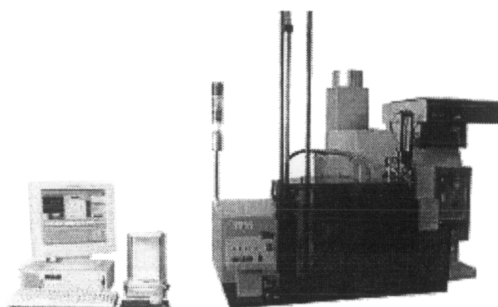


Рис.7. Внешний вид автоматизированного прибора серии EMGA

Один из таких модулей – автоматический очиститель (рис. 8, В). С его помощью печь очищается после каждого измерения. Воспроизводимость анализов улучшается по сравнению с ручной очисткой, а выигрыш во времени анализа весьма значителен.

Автосемплер (автоматический дозатор, рис. 8, С) – следующий по популярности модуль, представляющий собой поворотный круг на 20 позиций и роботизированную «руку». Пользователь взвешивает пробу вместе с плавнем в тигель и ставит его на поворотный круг. Остальные операции осуществляются автоматически: открывается печь, сбрасывается предыдущий тигель, новый – ставится на место, а затем происходит процедура анализа, вычисление и запись результатов.

Автоматический дозатор плавня (рис. 8, D) может быть установлен на автосемплер для программируемой подачи плавня в тигель. Возможно программируемое дозирование различных плавней (вольфрам, олово, железо, медь, никель

и др.) с различной навеской для каждого в зависимости от свойств пробы.

При использовании автоматических весов (рис. 8, Е) оператор ставит тигель на весы, контролирует и подтверждает правильность взвешивания, а все остальные операции проводятся автоматически. Этот модуль включает также роботизированную подачу (рис. 8, F) для перемещения тигля с пробой к автосемплеру.

Добавление магазина для тиглей и магазина для проб позволяет создать полностью автоматизированную систему.

Магазин для образцов (рис.8, G) представляет собой лоток из нержавеющей стали на 48 позиций. Магазин размещается над весами и позволяет осуществлять программируемую подачу проб на взвешивание для последующего измерения.

Магазин для тиглей (рис.8, H) может содержать до 100 тиглей. Предварительно тигли отжигают в специальной печи при 1000°С с целью очистки от возможных загрязнений. Магазин снабжен роботизированной системой (рис.8, J) подачи тигля после обжига на весы.

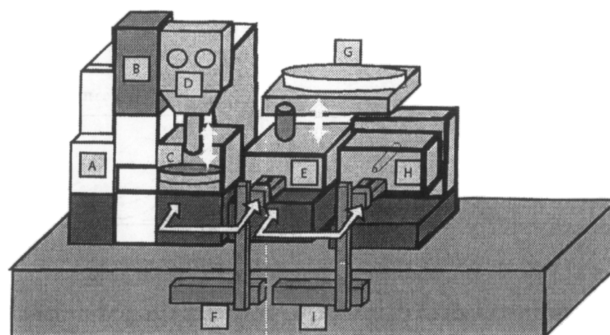


Рис.8. Схема автоматизации приборов серии EMIA

Примеры типичных применений анализаторов HORIBA

Далее приведены наиболее важные параметры для различных материалов в промышленности, контроль содержания которых представляет существенный интерес с точки зрения качества продукции.

Карбид.....	Содержание углерода влияет на механические и химические свойства
Литейные.....	Прямое влияние на свойства сплавы
Нержавеющая сталь...	Содержание углерода и серы влияет на механические и химические свойства
Цемент	Содержание серы влияет на точку затвердевания
Каучук	Содержание серы влияет на химические и механические свойства (эластичность)
Оксид титана...	TiO ₂ используют в качестве пигмента красок и пластмасс. Качество пропорционально содержанию кислорода.
Ферросилиций...	Углерод уменьшает проводимость и магнетострикцию электротехнических сталей
Медь	O, S и C снижают проводимость
WC/SiC.....	Технические нормативы предусматривают измерение соотношения содержания полного и свободного углерода

Сера в угле

При сжигании угля сера непосредственно поступает в атмосферу, поэтому ее содержание необходимо контролировать.

Пример, приведенный ниже (рис. 9), демонстрирует реализацию контролируемого нагрева печи. Несмотря на существенные различия в форме кривых экстракции, особенно по углероду, отметим хорошую воспроизводимость результатов.

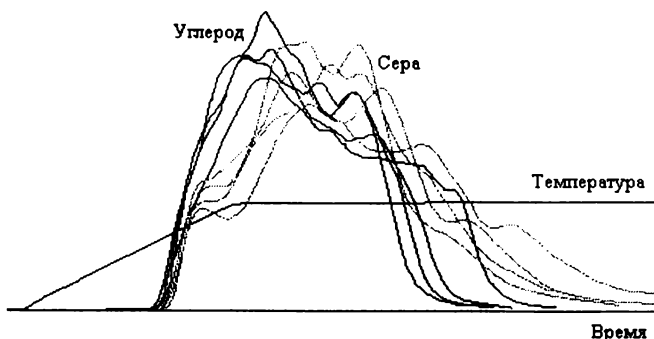


Рис.9. Определение содержания серы в угле.

Определение специфических форм серы С помощью контролируемого нагрева раз-

чают серу, происходящую из пирита, от серы - из сульфатов (рис. 10). Низкое содержание пирита ограничивает выделение серы в атмосферу во время обжига цемента. Другой пример – определение специфических форм серы в загрязненной почве (рис. 11).

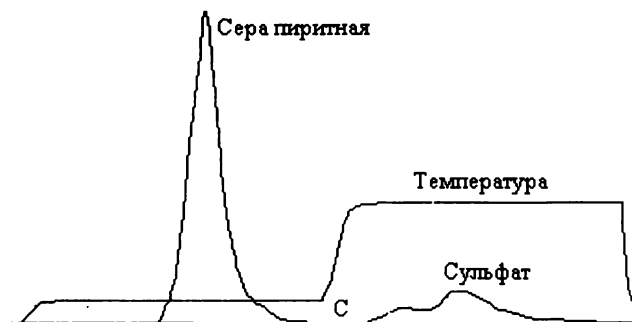


Рис.10. Спецификация серы в цементе.

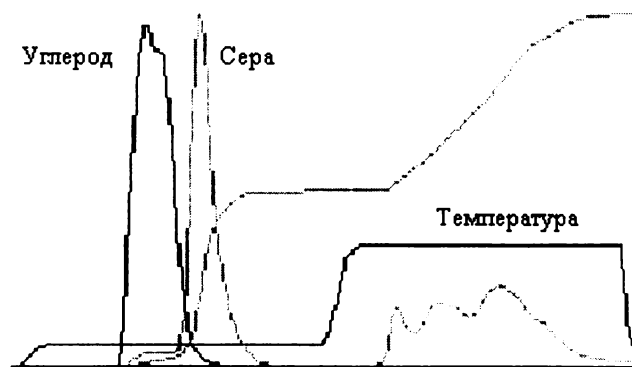


Рис.11. Анализ загрязненной почвы.

Измерение общего неорганического углерода (TNC) и общего органического углерода (TOC) в экологических пробах (почвы, осадки и др.)

Представляется возможным идентифицировать и количественно определять различные формы углерода, такие как органический и неорганический углерод, с помощью прямого анализа пробы с нагревом при двух «площадках» (рис. 12).

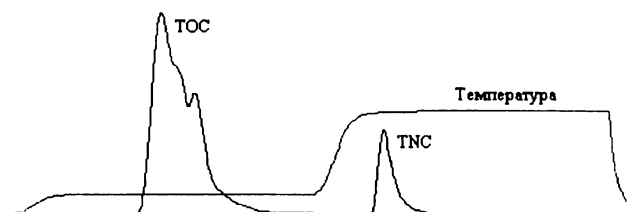


Рис.12. Общий неорганический углерод (TNC) и общий органический углерод (TOC) в почве.

Анализ жидких проб

Теоретически приборы серии EMIA/EMGA не предназначены для анализа жидких проб, но в

некоторых случаях это возможно. Так, например, в смеси вода/органический растворитель, предназначенной для сжигания, благодаря соответствующему подбору температурной кривой определяют содержание серы.

Выводы

Помимо различных технических новаций, позволяющих улучшить точность и воспроизводимость измерений, последние разработки существенно увеличивают количество возможных приложений, среди которых одно из наиболее

важных – определение специфических форм элемента, т.е. установление фазового состояния аналита.

До сих пор перечисленные типы анализаторов применялись исключительно для количественного анализа, однако новейшая технология HORIBA, включающая программируемый нагрев и усовершенствованное программное обеспечение, позволяет получить результаты, более информативные и интересные, чем просто концентрация.

* * * * *

PROGRESS IN THE ELEMENT ANALYSIS OF CARBON, SULFUR, OXYGEN, NITROGEN AND HYDROGEN
Alain Salaville

The determination of the carbon, sulfur, oxygen, nitrogen and hydrogen has crucial value at the analysis of many materials. So, the content of sulfur in cement influences its hardening. In the copper intended for electronics and electrical engineering - carbon, sulfur and oxygen are the undesirable impurities limiting the conductivity. The quantity of objects to analyse is practically indefinite and also great quantity of the developed techniques of the analysis exists. The group of companies HORIBA produces various laboratory devices: pH-meters, ICP spectrometers, Raman spectrophotometers, ellipsometers and - during more than 40 years - elemental analyzers CS/ONH. HORIBA is the world leader of manufacturing of devices for the analysis of exhaust gases of automobiles and for researches in ecology. In this article innovative development in the field of analysis CS/ONH is described with the analyzers of series EMIA/EMGA.

Keywords: element, analysis, carbon, sulfur, oxygen, nitrogen, hydrogen
